

Doc. 1-1 on ss 2 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Prepn. of low viscosity oil in water emulsion on mono- or di-ester - by emulsifying water using fatty alcohol ethoxylate at above m.pt., heating to above phase inversion temp. and cooling

Patent Number : **DE3819193**

International patents classification : B01F-017/42 B01J-013/00

Abstract :

DE3819193 A Low viscosity oil-in-water emulsions of (A) oil components comprising (i) 50-100 wt. % of not less than 10C mono- and/or di-esters of hydrocarbon oil, are prep'd. by emulsifying these with (B) 0.1-0.5 pts. wt., w.r.t. 1 pt. of (A), of an ethoxylate of a 16-22C fatty alcohol, or a partial ester of a 3-6C polyol and a 14-22 fatty acid, with HLB value 11-12, as emulsifier, and pref. (C) 0.1-0.5 pts. wt., w.r.t. 1 pt. of (A), of a 16-22C fatty alcohol or a partial ester of a 3-6C polyol with a 14-22C satd. fatty acid, as co-emulsifier, at a temp. above the m.pt. of the mixt. of (A), (B) and (C), with at least 1 pt. of water, w.r.t. 1 pt. of (A), and heating the emulsion at within or above the phase inversion temp. range - or prep. the emulsion at this temp. - then cooling the emulsion to below the phase inversion temp. range, and opt. diluting further with water. R1, R2 = 1-22C alkyl or 8-22C alkenyl; R3 = 2-16C alkyline.

USE/ADVANTAGE - The emulsions invert at below 100 deg.C, giving fine, stable, low-viscosity emulsions. The emulsions are used as skin and body care compsns., as coolant lubricants, and as textile and fibre aids, more partic. in compsns. for treating the skin and hair. (0/0)

EP-345586 B A process for the production of low-viscosity oil-in-water emulsions of oil components (A) consisting of 50 to 100% by weight monoesters and/or diesters corresponding to the following formulae (I) R1-COOR2, (II) R2OOC-R3-COOR2 and (III) R1-COOR3OOC-R1, in which R1 and R2 are 1-22C alkyl groups or 8-22C alkenyl groups and R3 represents 2-16C alkyline groups and which contain at least 10 carbon atoms, and optionally 0 to 50% by weight fatty acid triglycerides of 8-22C fatty acids and optionally 0 to 25% by weight of a hydrocarbon oil, characterised in that the oil components are emulsified with (B) 0.1 to 0.5 part by weight - per part by weight of the oil component - of an emulsifier selected from the group of ethylene oxide adducts with 16-22C fatty alcohols or with partial esters of 3-6C polyols and 14-22C fatty acids and having an HLB value of 11 to 12, and preferably also with (C) 0.1 to 0.5 part by weight - per part by weight of the oil component - of a co-emulsifier selected from the group of saturated 16-22C fatty alcohols or the partial esters of 3-6C polyols and saturated 14-22C fatty acids at a temperature above the melting point of the mixture of oil component (A), emulsifier (B) and co-emulsifier (C) containing at least 1 part by weight water per part by weight of the oil component and the emulsion is heated to, or is prepared at, a temperature within or above the phase inversion temperature range, after which the emulsion is cooled to a temperature below the phase inversion temperature range, and optionally, further diluted with water. (Dwg.0/0)

EP-345586 B A process for the production of low-viscosity oil-in-water emulsions of oil components (A) consisting of 50 to 100% by weight monoesters and/or diesters corresponding to the following formulae (I) R1-COOR2, (II) R2OOC-R3-COOR2 and (III) R1-COOR3OOC-R1, in which R1 and R2 are 1-22C alkyl groups or 8-22C alkenyl groups and R3 represents 2-16C alkyline groups and which contain at least 10 carbon atoms, and optionally 0 to 50% by weight fatty acid triglycerides of 8-22C fatty acids and optionally 0 to 25% by weight of a hydrocarbon oil, characterised in that the oil components are emulsified with (B) 0.1 to 0.5 part by weight - per part by weight of the oil component - of an emulsifier selected from the group of ethylene oxide adducts with 16-22C fatty alcohols or with partial esters of 3-6C polyols and 14-22C fatty acids and having an HLB value of 11 to 12, and preferably also with (C) 0.1 to 0.5 part by weight - per part by weight of the oil component - of a co-emulsifier selected from the group of saturated 16-22C fatty alcohols or the partial esters of 3-6C polyols and saturated 14-22C fatty acids at a temperature above the melting point of the mixture of oil component (A), emulsifier (B) and co-emulsifier (C) containing at least 1 part by weight water per part by weight of the oil component and the emulsion is heated to, or is prepared at, a temperature within or above the phase inversion temperature range, after which the emulsion is cooled to a temperature below the phase inversion temperature range, and optionally, further diluted with water. (Dwg.0/0)

DE58901763 G Low viscosity oil-in-water emulsions of (A) oil components comprising (i) 50-100 wt. % of not less than 10C mono- and/or di-esters of hydrocarbon oil, are prep'd. by emulsifying these with (B) 0.1-0.5 pts. wt., w.r.t. 1 pt. of (A), of an ethoxylate of a 16-22C fatty alcohol, or a partial ester or a partial ester of a 3-6C polyol with a 14-22C satd. fatty acid, as co-emulsifier, at a temp. above the m.pt. of the mixt. of (A), (B) and (C), with at least 1 pt. of water, w.r.t. 1 pt. of (A), and heating the emulsion at within or above the phase inversion temp. range - or prep. the emulsion at this temp. - then cooling the emulsion to below the phase inversion temp. range, and opt. diluting further with water. R1, R2 = 1-22C alkyl or 8-22C alkenyl; R3 = 2-16C alkyline.

USE/ADVANTAGE - The emulsions invert at below 100 deg.C, giving fine, stable, low-viscosity emulsions. The emulsions are used as skin and body care compsns., as coolant lubricants, and as textile and fibre aids, more partic. in compsns. for treating the skin and hair.

*** Publication data :**

Patent Family : DE3819193 A 19891207 DW1989-50 8p * AP:
1988DE-3819193 19880606

EP-345586 A 19891213 DW1989-50 Ger AP: 1989EP-0109632
19890529 DSR: ES

WO8911907 A 19891214 DW1990-01 Ger AP: 1989WO-
EP00595 19890529 DSNW: JP US DSRW: AT BE CH DE FR GB
IT LU NL SE

EP-419505 A 19910403 DW1991-14 AP: 1989EP-0906080
19890529 DSR: AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

JP03504683 W 19911017 DW1991-48 AP: 1989JP-0505511
19890529

EP-345586 B1 19920701 DW1992-27 B01F-017/00 Ger 11p AP:
1989EP-0109632 19890529 DSR: AT BE CH DE ES FR GB IT LI
NL SE

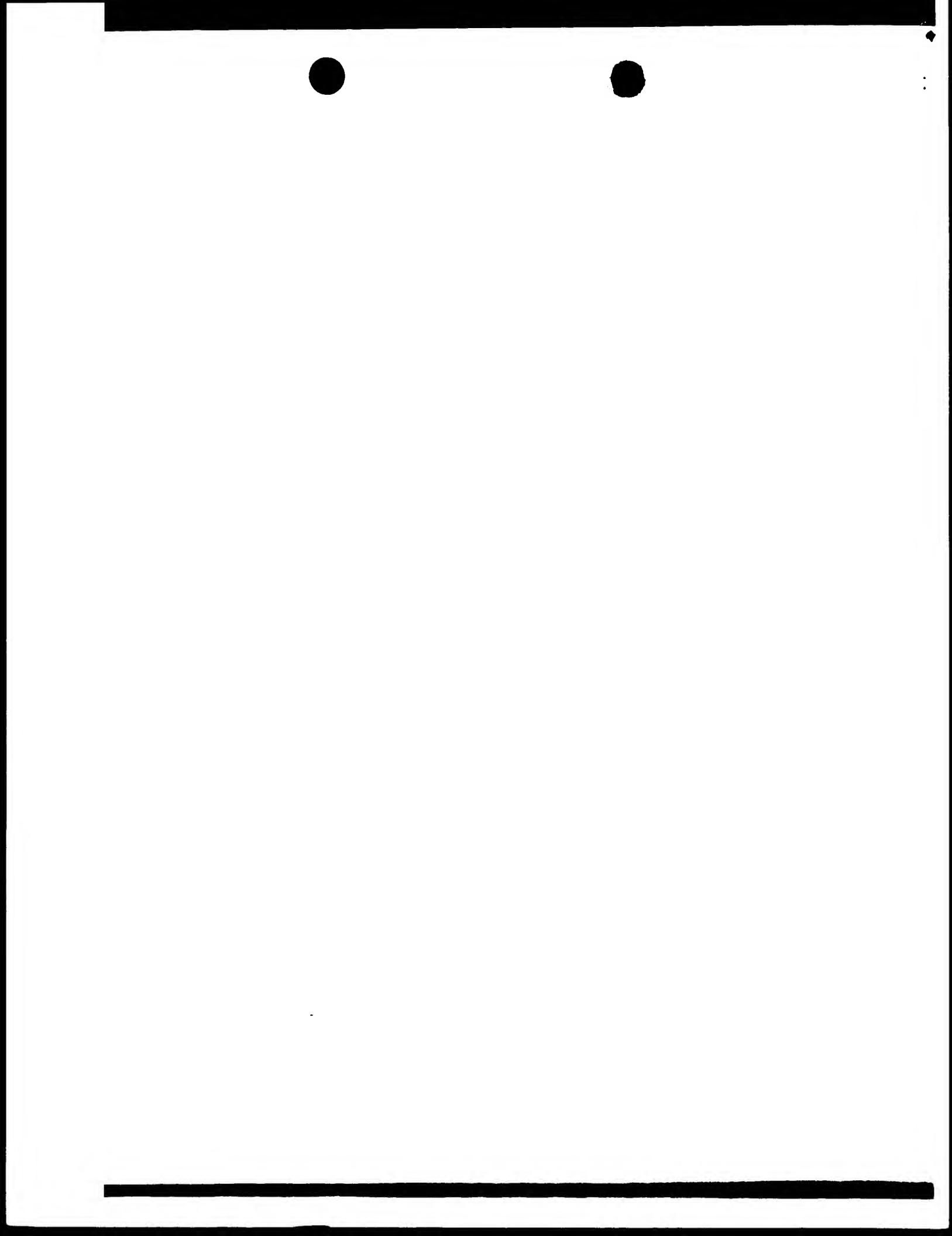
DE58901763 G 19920806 DW1992-33 B01F-017/00 FD: Based
on EP-345586 AP: 1989DE-5001763 19890529; 1989EP-0109632
19890529

ES2033489 T3 19930316 DW1993-22 B01F-017/00 FD: Based

*** Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA

Inventor(s) : SCHAMBIL F; STRIEPLING GL; TESMANN H;
STRIEPLING G



on EP-345586 AP: 1989EP-A 832 19890529

CA1334458 C 19950214 DW1995-14 B01F-017/00 AP:
1989CA-0601353 19890531
Priority n° : 1988DE-3819193 19880606
Covered countries : 15
Publications count : 9
Cited patents : 3.Jnl.Ref

*** Accession codes :**

Accession N° : 1989-364978 [50]
Sec. Acc. n° CPI : C1989-161797

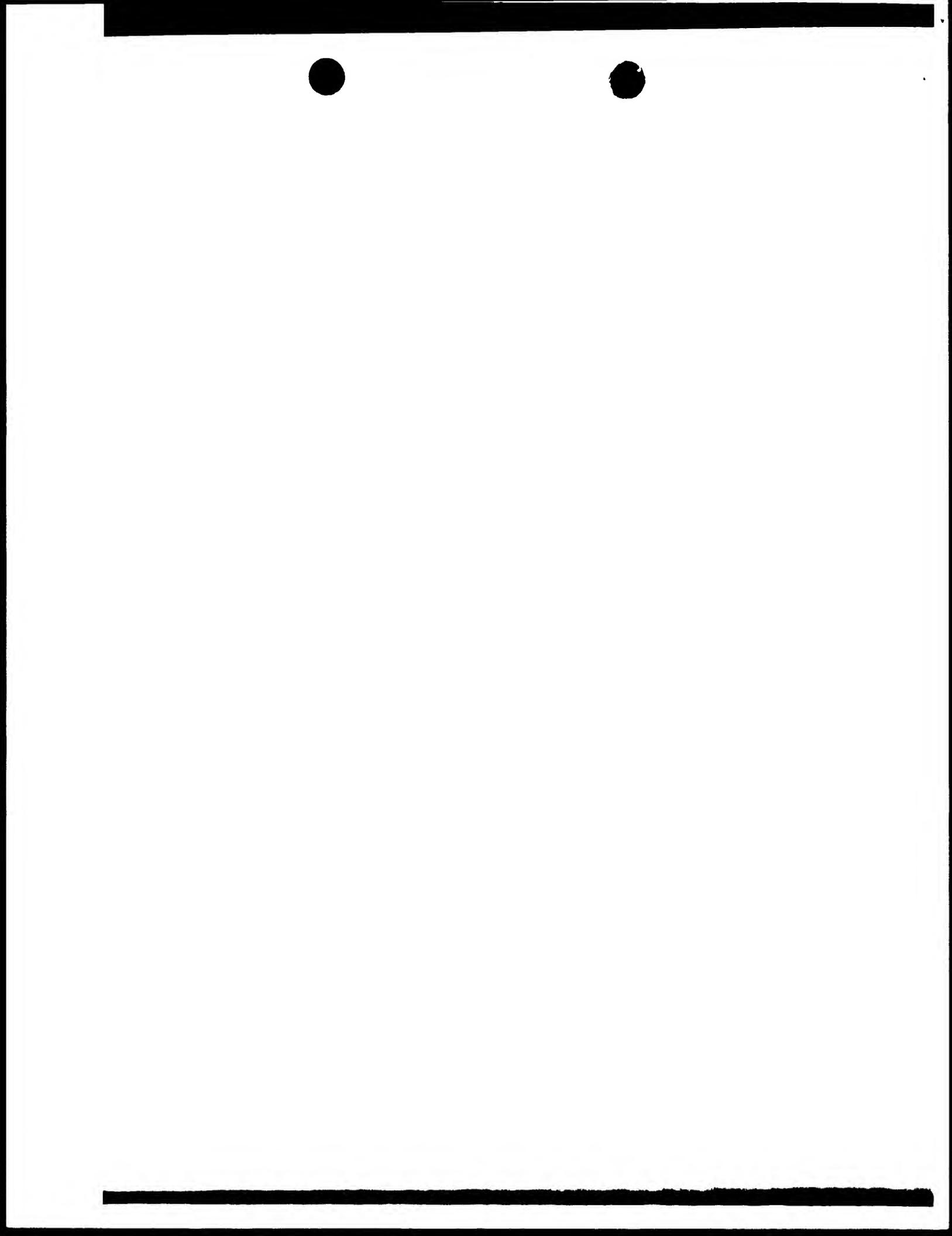
*** Derwent codes :**

Manual code : CPI: D08-B03 D08-B09A
E10-E04G E10-E04K E10-E04M3 E10-
E04M4 E10-G02G E10-G02H F01-H06
H07-A

Derwent Classes : D21 E17 F06 H07

*** Update codes :**

Basic update code : 1989-50
Equiv. update code : 1989-50; 1990-01;
1991-14; 1991-48; 1992-27; 1992-33; 1993-
22; 1995-14





Offenlegungsschrift

(11) DE 3819193 A1

(21) Aktenzeichen: P 38 19 193.8
 (22) Anmeldetag: 6. 6. 88
 (43) Offenlegungstag: 7. 12. 89

(51) Int. Cl. 4:

B 01 F 17/42

B 01 F 17/38
 B 01 F 17/34
 // D06M 13/20,
 C10M 105/32
 (C10M 129/16,
 129:06, 129:76,
 C10N 30:04,
 40:22) A61K 7/00

DE 3819193 A1

(71) Anmelder:

Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:

Schambil, Fred, Dr., 4019 Monheim, DE; Striepling,
Gert-Lothar; Tesmann, Holger, Dr., 4000 Düsseldorf,
DE

(54) Verfahren zur Herstellung stabiler, niedrigviskoser Öl-in-Wasser-Emulsionen polarer Ölkomponenten

Niedrigviskose Öl-in-Wasser-Emulsionen von Ölkomponenten, die aus 50-100Gew.-% Mono- und Diestern mit mindestens 10 C-Atomen und gegebenenfalls 0-50 Gew.-% Fett-säuretriglyceriden und/oder 0-25 Gew.-% Kohlenwasser-stoffölen bestehen, lassen sich dadurch herstellen, daß man diese mit 0,1-0,5 Gewichtsteilen eines Emulgators mit einem HLB-Wert von 11-12 und bevorzugt zusätzlich 0,1-0,5 Ge-wichtsteilen, bezogen auf 1 Gewichtsteil der Ölkomponente, eines Coemulgators vom Typ der gesättigten Fettsäkohole oder der Fettsäure-Polyol-Particolester bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Gemisches aus Ölkompo-nente, Emulgator und Coemulgator mit mindestens 1 Gewichtsteil Wasser, bezogen auf 1 Gewichtsteil Ölkompo-nente, emulgiert und die Emulsion auf eine Temperatur in-nerhalb oder oberhalb des Phaseninversions-Temperaturberei-ches erhitzt, oder die Emulsion bei dieser Temperatur her-stellt, und dann auf eine Temperatur unterhalb des Phasen-inversions-Temperaturbereiches abkühlt und gegebenen-falls mit Wasser weiter verdünnt.

DE 3819193 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen polarer Ölkomponenten mit einer oder mehreren Esterfunktionen im Molekül oder von Mischungen solcher polarer Öle mit kleineren Mengen unpolarer Kohlenwasserstofföle unter Bedingungen, die zu besonders stabilen und niedrigviskosen Emulsionen führen.

Es ist bekannt, daß Öl-in-Wasser-Emulsionen, die mit nichtionogenen Emulgatoren hergestellt und stabilisiert sind, beim Erwärmen eine Phaseninversion erleiden, d. h., daß bei höheren Temperaturen die äußere, wäßrige Phase zur inneren Phase werden kann. Dieser Vorgang ist in der Regel reversibel, d. h., daß sich beim Abkühlen wieder der ursprüngliche Emulsionstyp zurückbildet. Es ist auch bekannt, daß die Lage der Phaseninversionstemperatur von vielen Faktoren abhängig ist, z. B. von der Art und dem Phasenvolumen der Ölkomponente, von der Hydrophilie und der Struktur des Emulgators oder der Zusammensetzung des Emulgatorsystems, vgl. z. B. K. Shinoda und H. Kunieda in *Encyclopedia of Emulsion Technology*, Vol. I, ed. P. Becher, 1983 (M. Decker, N. Y.), S. 337 – 367. Weiterhin ist es bekannt, daß Emulsionen, die bei oder wenig unterhalb der Phaseninversionstemperatur hergestellt werden, sich durch besondere Feinteiligkeit und Stabilität auszeichnen, während solche, die oberhalb der Phaseninversionstemperatur hergestellt werden, weniger feinteilig sind, (vgl. S. Friberg, C. Solans, *J. Colloid Interface Sci.*, 66, 367 – 368, (1978)).

F. Schambil, F. Jost und M. J. Schwuger berichten in "Progress in Colloid & Polymer Science 73, (1987), 37 – 47 über die Eigenschaften kosmetischer Emulsionen, die Fettalkohole und Fettalkoholpolyglycoether enthalten und beschreiben dabei auch, daß Emulsionen, die oberhalb der Phaseninversionstemperatur hergestellt wurden, eine niedrigere Viskosität und eine hohe Lagerstabilität aufweisen.

In den genannten Druckschriften wurden jedoch nur Emulsionen untersucht, deren Ölphase ganz oder überwiegend aus unpolaren Kohlenwasserstoffen besteht. Demgegenüber weisen entsprechende Emulsionen, deren Ölkomponente ganz oder überwiegend aus polaren Estern und Triglyceridölen besteht, bei Temperaturen oberhalb 100°C bei Verwendung der bekannten Emulgatoren oder Emulgatorkombinationen keine Phaseninversion auf.

Es bestand daher die Aufgabe, für ganz oder überwiegend polare Ölkomponenten ein geeignetes Emulgator-System zu finden, das es gestattet, Emulsionen zu erzeugen, die bei Temperaturen unter 100°C invertieren und die auf diese Weise in besonders stabile und niedrigviskose Emulsionen überführt werden können.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser Öl-in-Wasser-Emulsionen von Ölkomponenten (A), die aus

50 – 100 Gew.-% Mono- und/oder Diestern der Formeln

(I) R^1COOR^2 , (II) $R^2OOC-R^3-COOR^2$ und (III) $R^1COO-R^3-OOCR^1$, worin R^1 und R^2 Alkylgruppen mit 1 – 22 C-Atomen oder Alkenylgruppen mit 8 – 22 C-Atomen und R^3 Alkylengruppen mit 2 – 16 C-Atomen sind und die mindestens 10 C-Atome enthalten und gegebenenfalls

0 – 50 Gew.-% Fettsäuretriglyceriden von Fettsäuren mit 8 – 22 C-Atomen und gegebenenfalls

0 – 25 Gew.-% eines Kohlenwasserstofföls bestehen, indem man diese mit

(B) 0,1 bis 0,5 Gewichtsteilen, bezogen auf 1 Gewichtsteil der Ölkomponente, eines Emulgators vom Typ der Ethylenoxid-Anlagerungsprodukte an Fettalkohole mit 16 – 22 C-Atomen oder an Partialester von Polyolen mit 3 – 6 C-Atomen und Fettsäuren mit 14 – 22 C-Atomen, mit einem HLB-Wert von 11 – 12 und bevorzugt zusätzlich

(C) 0,1 – 0,5 Gewichtsteilen, bezogen auf 1 Gewichtsteil der Ölkomponente, eines Coemulgators vom Typ der gesättigten Fettalkohole mit 16 – 22 C-Atomen oder der Partialester von Polyolen mit 3 – 6 C-Atomen und gesättigten Fettsäuren mit 14 – 22 C-Atomen

bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Gemisches aus Ölkomponente (A), Emulgator (B) und Coemulgator (C) mit mindestens 1 Gewichtsteil Wasser, bezogen auf 1 Gewichtsteil der Ölkomponente, emulgiert und die Emulsion auf eine Temperatur innerhalb oder oberhalb des Phaseninversions-Temperaturbereichs erhitzt – oder die Emulsion bei dieser Temperatur herstellt – und dann die Emulsion auf eine Temperatur unterhalb des Phaseninversions-Temperaturbereichs abkühlt und gegebenenfalls mit Wasser weiter verdünnt.

Innerhalb der oben definierten Zusammensetzungen und unter den genannten Arbeitsbedingungen zeigen Emulsionen der polaren Ölkomponenten vom Typ der genannten Mono- und Diester eine Phaseninversion unterhalb 100°C, so daß sich unter praktischen Bedingungen nach dem angegebenen Verfahren auch mit diesen polaren Ölkomponenten besonders stabile, feinteilige und niedrigviskose Emulsionen herstellen lassen.

Ölkomponenten vom Typ der Mono- und Diester der Formeln I, II und III sind als kosmetische und pharmazeutische Ölkomponenten sowie als Gleit- und Schmiermittelkomponenten bekannt. Unter den Mono- und Diestern dieser Art kommt den bei Raumtemperatur (20°C) flüssigen Produkten die größte Bedeutung zu. Als Ölkomponenten geeignete Monoester (I) sind z. B. die Methylester und Isopropylester von Fettsäuren mit 12 – 22 C-Atomen, wie z. B. Methylaurat, Methylstearat, Methyloleat, Methylerucat, Isopropylpalmitat, Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyleoleat. Andere geeignete Monoester sind z. B. n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylpalmitat, Isononyl-isoonanoat, 2-Ethylhexyl-palmitat, 2-Ethylhexyl-laurat, 2-Hexyldecyl-stearat, 2-Octyldodecyl-palmitat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat sowie Ester, die aus technischen, aliphatischen Alkoholgemischen und technischen, aliphatischen Carbonsäuren erhältlich sind, z. B. Ester aus gesättigten und ungesättigten Fettalkoholen mit 12 – 22 C-Atomen und gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 12 – 22 C-Atomen, wie sie aus tierischen und pflanzlichen Fetten zugänglich sind. Geeignet sind auch natürlich vorkommende Monoester- bzw. Wachsester-Gemische, wie sie z. B. im

Jojobaöl oder im Spermöl vorliegen.

Geeignete Dicarbonsäureester (II) sind z. B. Di-n-butyl-adipat, Di-n-butyl-sebacat, Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Di-(2-hexyldecyl)-succinat und Di-isotridecyl-acelaat. Geeignete Diolester (III) sind z. B. Ethylenglycol-dioleat, Ethylenglycol-di-isotridecanoat, Propylenglycol-di-(2-ethylhexanoat), Butandiol-di-isostearat und Neopentylglycol-di-caprylat.

Als Fettsäuretriglyceride können natürliche, pflanzliche Öle, z. B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, aber auch die flüssigen Anteile des Kokosöls oder des Palmkernöls sowie tierische Öle, wie z. B. Klauenöl, die flüssigen Anteile des Rindertalgöls oder auch synthetische Triglyceride, wie sie durch Veresterung von Glycerin mit Fettsäuren mit 8–22 C-Atomen erhalten werden, z. B. Triglyceride von Caprylsäure-Caprinsäure-Gemischen, Triglyceride aus technischer Ölsäure oder aus Palmitinsäure-Ölsäure-Gemischen.

Wie oben ausgeführt, eignen sich bevorzugt solche Mono- und Diester und Triglyceride als Ölkomponenten für das erfundungsgemäße Verfahren, die bei Normaltemperatur von 20°C flüssig sind, es können aber auch höherschmelzende Fette und Ester, die den angegebenen Formeln entsprechen, in solchen Mengen mitverwendet werden, daß die Mischung der Ölkomponenten bei Normaltemperatur flüssig bleibt.

Die Ölkomponente kann auch Kohlenwasserstofföle in untergeordneten Mengen bis zu maximal 25 Gew.-%, bezogen auf die Ölkomponente, enthalten. Geeignete Kohlenwasserstoffe sind vor allem Paraffinöle und synthetisch hergestellte Kohlenwasserstoffe, z. B. flüssige Polyolefine oder definierte Kohlenwasserstoffe, z. B. Alkylcyclohexane, wie z. B. das 1,3-Di-isooctylcyclohexan.

Als Emulgatoren (B) geeignete nichtionogene Ethylenoxidanlagerungsprodukte an Fettalkohole mit 16–22 C-Atomen sind handelsüblich. Die technischen Produkte stellen Gemische homologer Polyglycoether der Ausgangsfettalkohole dar, deren mittlerer Oxetilierungsgrad der angelagerten Molmenge an Ethylenoxid entspricht. Als Emulgatoren können auch Ethylenoxidanlagerungsprodukte an Partialester aus einem Polyol mit 3–6 C-Atomen und Fettsäuren mit 14–22 C-Atomen verwendet werden. Solche Produkte werden z. B. durch Ethoxylierung von Glycerinmonostearat, Glycerinmonopalmitat, oder von Mono- und Di-Fettsäureestern des Sorbitans, z. B. von Sorbitanmonostearat oder Sorbitansesquioleat hergestellt. Die für das erfundungsgemäße Verfahren geeigneten Emulgatoren sollen einen HLB-Wert von 11 bis 12 aufweisen. Unter dem HLB-Wert (Hydrophil-Lipophil-Balance) soll ein Wert verstanden werden, der errechnet werden kann gemäß

$$HLB = \frac{100 - L}{5}$$

worin L der Gewichtsanteil der lipophilen Gruppen, d. h. der Fettalkyl- oder Fettacylgruppen in Prozent in den Ethylenoxidanlagerungsprodukten ist.

Bevorzugt geeignet als Emulgatoren sind Anlagerungsprodukte von 8–12 Mol Ethylenoxid an gesättigte Fettalkohole mit 16–22 C-Atomen. Zur erfundungsgemäßen Emulgierung von Ölkomponenten, die keine unpolaren Kohlenwasserstofföle enthalten, die also aus 50–100 Gew.-% Mono- und Diestern der Formeln I, II und III und 0–50 Gew.-% Fettsäuretriglyceriden bestehen, eignen sich als Emulgatoren insbesondere Anlagerungsprodukte von 8–12 Mol Ethylenoxid an einen gesättigten Fettalkohol mit 20–22 C-Atomen.

Zusätzlich zum Emulgator ist in vielen Fällen ein Coemulgator (C) zur Herstellung der Öl-in-Wasser-Emulsionen nach dem erfundungsgemäßen Verfahren erforderlich. Der Coemulgator ist aufgrund seiner Hydrophilie selbst nicht zur Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen geeignet, gemeinsam mit den oben definierten Emulgatoren lassen sich jedoch besonders stabile und feinteilige Emulsionen der polaren Ölkomponenten herstellen. Als Coemulgatoren sind erfundungsgemäß solche vom Typ der gesättigten Fettalkohole mit 16–22 C-Atomen, z. B. Cetylalkohol, Stearylalkohol, Arachidylalkohol oder Behenylalkohol oder Gemische dieser Alkohole geeignet, wie sie bei der technischen Hydrierung von pflanzlichen und tierischen Fettsäuren mit 16–22 C-Atomen oder der entsprechenden Fettsäuremethylester erhalten werden. Weiterhin eignen sich als Coemulgatoren Partialester aus einem Polyol mit 3–6 C-Atomen und gesättigten Fettsäuren mit 14–22 C-Atomen. Solche Partialester sind z. B. die Monoglyceride von Palmitin- und/oder Stearinsäure, die Sorbitanmono- und/oder -diester von Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder von Mischungen dieser Fettsäuren, die Monoester aus Trimethylolpropan, Erythrit oder Pentaerythrit und gesättigten Fettsäuren mit 14–22 C-Atomen. Als Monoester werden auch die technischen Monoester verstanden, die durch Veresterung von 1 Mol Polyol mit 1 Mol Fettsäure erhalten werden und die ein Gemisch aus Monoester, Diester und unverestertem Polyol darstellen.

Besonders gut eignen sich für das erfundungsgemäße Verfahren als Coemulgatoren Cetylalkohol, Stearylalkohol oder ein Glycerin-, Sorbitan- oder Trimethylolpropan-Monoester einer gesättigten Fettsäure mit 14–22 C-Atomen oder Gemische dieser Stoffe.

Um nach dem erfundungsgemäßen Verfahren und mit den oben spezifizierten Ölkomponenten (A), Emulgatoren (B) und Coemulgatoren (C) besonders niedrigviskose Emulsionen zu erhalten, ist es erforderlich, diese Komponenten in näher definierten Mengenverhältnissen einzusetzen. Besonders geeignet ist ein Gewichtsverhältnis von $A : B : C = 1 : 0,1 - 0,3 : 0,1 - 0,3$ und bevorzugt wird ein Gewichtsverhältnis von $A : B : C = 1 : 0,2 : 0,15$ eingesetzt.

Das erfundungsgemäße Verfahren kann in der Weise durchgeführt werden, daß zunächst die Phaseninversionstemperatur bestimmt wird, indem man eine Probe der auf übliche Weise hergestellten Emulsion unter Verwendung eines Leitfähigkeitsmeßgerätes erhitzt und die Temperatur bestimmt, bei der die Leitfähigkeit stark abnimmt. Die Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit der zunächst vorhandenen Öl-in-Wasser-Emulsion nimmt üblicherweise über einen Temperaturbereich von 2–8°C von anfänglich über 1 Millisiemens pro cm (mS/cm) auf Werte unter 0,1 mS/cm ab. Dieser Temperaturbereich wird hier als Phaseninversions-Temperaturbereich

bezeichnet.

Nachdem der Phaseninversions-Temperaturbereich bekannt ist, kann man das erfundungsgemäße Verfahren entweder in der Weise durchführen, daß man die zunächst wie üblich hergestellte Emulsion nachträglich auf eine Temperatur erhitzt, die innerhalb oder oberhalb des Phaseninversions-Temperaturbereichs liegt, oder in der Weise, daß man bereits bei der Herstellung der Emulsion eine Temperatur wählt, die innerhalb oder oberhalb des Phaseninversions-Temperaturbereichs liegt.

Die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren hergestellten Öl-in-Wasser-Emulsionen weisen eine hohe Feinheit und Stabilität auf. Besonders auffallend ist, daß die erfundungsgemäß hergestellten Emulsionen eine wesentlich niedrigere Viskosität aufweisen als Emulsionen, die nach dem herkömmlichen Verfahren hergestellt wurden.

Durch das erfundungsgemäße Verfahren ist daher eine Möglichkeit geschaffen worden, auch Emulsionen von polaren Ölkomponten in so niedriger Viskosität und mit deutlich erhöhter Stabilität herzustellen, wie dies bisher nur mit unpolaren Kohlenwasserstoffen möglich war.

Öl-in-Wasser-Emulsionen, wie sie nach dem erfundungsgemäßen Verfahren erhalten werden, finden Anwendung z. B. als Haut- und Körperpflegemittel, als Kühlenschmiermittel oder als Textil- und Faserhilfsmittel. Besonders bevorzugt ist das erfundungsgemäße Verfahren zur Herstellung emulsionsförmiger Zubereitungen für die Haut- und Haarbehandlung geeignet. Die folgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne ihn hierauf zu beschränken.

Beispiele

1. Herstellung der Emulsionen (übliche Arbeitsweise)

Die Ölkomponten, Emulgatoren und Coemulgatoren wurden gemischt und auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes der Mischung erwärmt und homogenisiert. Dann wurde die Schmelze unter Röhren in das Wasser, welches auf etwa die gleiche Temperatur erhitzt war, emulgiert. Die Zusammensetzung der Emulsionen ist der Tabelle I zu entnehmen.

2. Ermittlung der Phaseninversionstemperatur

Unter Verwendung einer Leitfähigkeitsmeßbrücke (Fa. Radiometer, Kopenhagen) wurde die elektrische Leitfähigkeit der Emulsionen in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt. Zu diesem Zweck wurde die Emulsion zunächst auf +20°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur zeigten die Emulsionen eine Leitfähigkeit von über 1 Millisiemens pro cm (mS/cm), d. h. sie lagen als Öl-in-Wasser-Emulsionen vor. Durch langsames Erwärmen mit einer Heizrate von ca. 0,5°C/min, die mit Hilfe eines Temperatur-Programmgebers in Verbindung mit einem Kryostaten gesteuert wurde, wurde ein Leitfähigkeitsdiagramm erstellt. Der Temperaturbereich, innerhalb welchem die Leitfähigkeit auf Werte unterhalb 0,1 mS/cm abfiel, wurde als Phaseninversions-Temperaturbereich notiert. Bei allen in Tabelle I aufgeführten Emulsionen lag dieser Temperaturbereich unter 100°C (Tabelle II, Phaseninversion).

3. Erfundungsgemäße Herstellung der Emulsionen

Die Emulsionen wurden, wie unter 1. beschrieben, hergestellt und dann kurzzeitig (ca. 1 Minute) auf eine Temperatur im Phaseninversions-Temperaturbereich oder wenig darüber erwärmt (Tabelle II, Herstelltemperatur). Dann wurden die Emulsionen rasch, d. h. mit einer Abkühlrate von ca. 2°C pro Minute, unter Röhren auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach 1 Stunde Lagerung bei 20°C wurde die Viskosität unter Verwendung eines Rotations-Viskositätsmessers (Brookfield, Type LVT) gemessen.

4. Vergleichsversuche

Zum Vergleich wurden die Emulsionen, wie unter 1. beschrieben, hergestellt, dabei aber nur auf eine Temperatur unterhalb des Phaseninversions-Temperaturbereichs erwärmt (Tabelle II, Herstelltemperatur). Die Abkühlung erfolgte analog wie unter 3. angegeben.

5. Ergebnis

Die Ergebnisse der erfundungsgemäßen Herstellung und der Vergleichsversuche sind für die Rezepturen gemäß Tabelle I in Tabelle II dargestellt. Bei erfundungsgemäßer Herstellung nach dem unter 3. angegebenen Verfahren wurden stets dünnflüssigere und stabile Öl-in-Wasser-Emulsionen erhalten. Die Vergleichsversuche hingegen ergaben Öl-in-Wasser-Emulsionen höherer Viskosität und — in einigen Fällen — von geringerer Stabilität.

Tabelle I

| | Zusammensetzung (Gew.-%) | | | | | | | | | | | | | | | 5 |
|--------------------------------|--------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | |
| Isopropylmyristat | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Isooctylstearat | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Isononylpalmitat-stearat | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Decyloleat | 15 | 20 | 20 | 15 | 15 | 10 | 15 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Oleyloleat | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Di-n-butyladipat | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Mandelöl | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 1,3-Diisooctyl-cyclohexan | 5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Paraffinöl (DAB 8) dickfl. | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Cetyl-stearylalkohol + 12 EO*) | 4 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Stearylalkohol + 8 EO*) | - | 4 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Arachidylalkohol + 10 EO*) | - | - | 4 | - | 4 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Behenylalkohol + 10 EO*) | - | - | - | 4 | - | 4 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Cetyl-stearylalkohol | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Sorbitanmonolaurat | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Sorbitanmonostearat | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Trimethylolpropahmonomyristat | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Wasser | 73 | 73 | 73 | 73 | 73 | 73 | 73 | 73 | 73 | 73 | 73 | 73 | 73 | 73 | 73 | 73 |

*) Anlagerungsprodukte von 12 bzw. 8 bzw. 1 Mol Ethylenoxid an 1 Mol des angegebenen Alkohols.

Tabelle II

| Beispiel Nr. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---------------------------|-----------|-----------|-------|---------|---------|---------|----------|----------|
| Phaseninversion °C | 93-99 | 72,5-77,5 | 81-85 | 73-75,5 | 72-75 | 72-75 | 83-88 | 72-74 |
| Herstellungstemperatur °C | 80 95 | 65 80 | 75 90 | 70 80 | 65 75 | 65 75 | 80 90 | 65 75 |
| Viskosität (mPas) 20°C | 16 400 20 | 1080 8 | 680 7 | 290 134 | 2040 35 | 1680 35 | 1680 230 | 1280 195 |

| Beispiel Nr. | Fortsetzung | | | | | | | |
|-----------------------------------|-------------|---------|---------|---------|---------|--------|---------|-------|
| | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
| Phaseninversion °C | 75-84 | 73,5-95 | 94,5-99 | 83,5-88 | 80-88,5 | 71-78 | 65,5-71 | 72-77 |
| Herstellungstemperatur °C | 70 | 90 | 70 | 95 | 85 | 95 | 75 | 95 |
| Viskosität (mPas) 20°C | 929 | 110 | 5500 | 1450 | 4000 | 1200 | 5*) | 1050 |
| S*) Separation, Emulsion instabil | | | | | | 10.000 | 1,5 | 3 |
| | | | | | | S*) | 3 | 4000 |

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser Öl-in-Wasser-Emulsionen von Ölkomponenten (A), die aus 50–100 Gew.-% Mono- und/oder Diestern der Formeln

5 R¹—COOR² (I)

10 R²OOC—R³—COOR² (II)

und

15 R¹—COOR³OOC—R¹ (III)

worin R¹ und R² Alkylgruppen mit 1–22 C-Atomen oder Alkenylgruppen mit 8–22 C-Atomen und R³ 20 Alkylengruppen mit 2–16 C-Atomen sind und die mindestens 10 C-Atome enthalten und gegebenenfalls aus

25 0–50 Gew.-% Fettsäuretriglyceriden von Fettsäuren mit 8–22 C-Atomen und gegebenenfalls 0–25 Gew.-% eines Kohlenwasserstofföls bestehen,

dadurch gekennzeichnet, daß man diese mit

30 (B) 0,1 bis 0,5 Gewichtsteilen, bezogen auf 1 Gewichtsteil der Ölkomponente, eines Emulgators vom Typ der Ethylenoxidianlagerungsprodukte an Fettalkohole mit 16–22 C-Atomen oder an Partialester von Polyolen mit 3–6 C-Atomen und Fettsäuren mit 14–22 C-Atomen, mit einem HLB-Wert von 11–12 und bevorzugt zusätzlich

35 (C) 0,1 bis 0,5 Gewichtsteilen, bezogen auf 1 Gewichtsteil der Ölkomponente, eines Coemulgators vom Typ der gesättigten Fettalkohole mit 16–22 C-Atomen oder der Partialester von Polyolen mit 3–6 C-Atomen und gesättigten Fettsäuren mit 14–22 C-Atomen

40 bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Gemisches aus Ölkomponente (A), Emulgator (B) und Coemulgator (C) mit mindestens 1 Gewichtsteil Wasser, bezogen auf 1 Gewichtsteil der Ölkomponente, emulgiert und die Emulsion auf eine Temperatur innerhalb oder oberhalb des Phaseninversions-Temperaturbereiches erhitzt — oder die Emulsion bei dieser Temperatur herstellt — und dann die Emulsion auf eine Temperatur unterhalb des Phaseninversions-Temperaturbereiches abkühlt und gegebenenfalls mit Wasser weiter verdünnt.

45 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Emulgator (B) ein Anlagerungsprodukt von 8–12 Mol Ethylenoxid an einen gesättigten Fettalkohol mit 16–22 C-Atomen eingesetzt wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Ölkomponente (A) aus 50–100 Gew.-% Mono- und/oder Diestern der Formeln I, II und III gegebenenfalls 0–50 Gew.-% Fettsäuretriglyceriden besteht und als Emulgator (B) ein Anlagerungsprodukt von 8–12 Mol Ethylenoxid an einen gesättigten Fettalkohol mit 20–22 C-Atomen eingesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1–3, dadurch gekennzeichnet, daß als Coemulgator (C), Cetylalkohol, Stearylalkohol oder ein Glycerin-, Sorbitan- oder Trimethylolpropan-Monoester einer gesättigten Fettsäure mit 14–22 C-Atomen oder Gemische dieser Stoffe eingesetzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1–4, dadurch gekennzeichnet, daß Ölkomponente (A), Emulgator (B) und Coemulgator (C) im Gewichtsverhältnis A : B : C = 1 : 0,1–0,3 : 0,1–0,3 und bevorzugt im Gewichtsverhältnis A : B : C = 1 : 0,2 : 0,15 eingesetzt werden.

45

50

55

60

65